

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192454

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C08J 7/04

B32B 9/00

C08J 7/06

C08L 29/04

C08L 29/04

C09D101/00

C09D129/04

(21)Application number : 04-344088

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1992

(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIAKI  
MATSUO RYUKICHI

## (54) GAS-BARRIER MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a material that has high-level gas-barrier properties and excellent flexibility, can be disposed of by incineration without producing any noxious gases and noxious substances, and can be easily produced.

CONSTITUTION: A coating film made of a composite material made of an alkoxide of a metal such as Si or Al or its hydrolyzate with a water-soluble hydroxy resin (e.g. PVA) is formed on at least either surface of a base made of plastic.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3401807

[Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-22035

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.11.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3401807号

(P3401807)

(45) 発行日 平成15年4月28日 (2003. 4. 28)

(24) 登録日 平成15年2月28日 (2003. 2. 28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 J 7/04

識別記号

C E R

C E Z

F I

C 0 8 J 7/04

C E R P

C E Z P

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

A

C 0 8 K 5/5415

C 0 8 K 5/5415

C 0 8 L 29/04

C 0 8 L 29/04

A

請求項の数 2 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-344088

(22) 出願日 平成4年12月24日 (1992. 12. 24)

(65) 公開番号 特開平6-192454

(43) 公開日 平成6年7月12日 (1994. 7. 12)

審査請求日 平成11年9月21日 (1999. 9. 21)

前置審査

(73) 特許権者 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版

印刷株式会社内

(72) 発明者 松尾 龍吉

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版

印刷株式会社内

審査官 寺坂 真貴子

(56) 参考文献 特開 平4-345841 (J P, A)

特開 昭62-295931 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C08J 7/04 - 7/06

C09D 129/00 - 129/14

(54) 【発明の名称】 ガスバリア材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックからなる基材の少なくとも片面に、M (OR) n で表される金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドの加水分解物と、ポリビニルアルコールとの複合物からなる被膜を有することを特徴とするガスバリア材であって、該被膜中の金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドの加水分解物を金属酸化物に換算したときの金属酸化物とポリビニルアルコールとの重量比率が、20:80~95:5であり、かつ該被膜の膜厚が0.2~1.0  $\mu$ mの範囲内であることを特徴とするガスバリア材。

【請求項2】 該金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドの加水分解物中の金属が、Si、Alであることを特徴とする請求項1記載のガスバリア材。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は食品、医薬品等の包装分野に用いられるガスバリア材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック基材表面にガスバリア被膜を設けてなるガスバリア材としてポリ塩化ビニリデン樹脂 (PVDC) 等のガスバリア性に優れた樹脂をラミネートしたりコーティングしたものが知られており、食品などの内容物の品質を長期保存するために包装材料として用いられている。

【0003】 しかし、これらの樹脂系のバリア材では酸素バリア性が  $1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下のハイガスバリア材を実現するのは困難であり、また焼却処理やリサイクリングなどの廃棄物処理に難点が多い。

【0004】 一方、真空蒸着法、スパッタリング法、あ

るいはプラズマ化学気相成長 (CVD) 法などの真空プロセスによって  $\text{SiO}_2$  等の無機化合物の被膜を設けたバリア材が開発されている。

【0005】これらのバリア材は樹脂系のバリア材では実現できないハイバリア性能を有しており、焼却処理されても有毒ガスの発生することなく、また無機物の被膜もその厚みが数百オングストロームと非常に薄く、樹脂基材としてのリサイクリングも可能である。

【0006】しかし、これらの無機系のバリア材はバリア層である無機の被膜が可とう性に欠ける、基材との密着性が悪い、などから取扱いに注意を要する。また、これらの真空プロセスでは装置が高価であったり、生産性が悪かったりコスト的にかなり高価であるなどの欠点が残されている。

【0007】この様な課題を解決する技術として、基材に金属アルコキシドの被膜を設けたガスバリア材が提案されている (特開昭62-295931号公報等)。

【0008】このガスバリア材は、乱雑な取扱いにも耐え得る可とう性を有し、金属アルコキシドは無害なものであるので環境に優しく、また被膜は薄いので廃棄処理あるいはリサイクリングが可能でコスト的にも安価である。

【0009】しかし、この金属アルコキシドの被膜を設けたガスバリア材は、基材単体の場合と比べ、酸素バリア性の向上は見られるものの、絶対的なガスバリア性の点で満足がいくものではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたもので、乱雑な取扱いにも耐え得る可とう性を有し、環境に優しい廃棄処理あるいはリサイクリングが可能でコスト的にも安価であることは無論のこと、ガスバリア性が遙に優れたガスバリア材を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、プラスチックからなる基材の少なくとも片面に、 $\text{M}(\text{OR})_n$  で表される金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドの加水分解物と、ポリビニルアルコールとの複合物からなる被膜を有することを特徴とするガスバリア材であって、該被膜中の金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドの加水分解物を金属酸化物に換算したときの金属酸化物とポリビニルアルコールとの重量比率が、 $20:80 \sim 95:5$  であり、かつ該被膜の膜厚が  $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の範囲内であることを特徴とするガスバリア材である。

【0012】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明を前提とし、該金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドの加水分解物中の金属が、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  であることを特徴とするガスバリア材である。

【0013】

【0014】

【0015】

【作用】本発明に係わるガスバリア材は、プラスチックからなる基材の少なくとも片面に、金属アルコキシドあるいはその加水分解物とポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂との複合被膜を設けたものであり、ハイレベルのガスバリア性を有する。

【0016】本発明において用いられるプラスチック基材とは、ポリオレフィン (ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル (ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリアミド (ナイロン-6、ナイロン-66等)、ポリ塩化ビニル、ポリイミド等、あるいはこれらの高分子の共重合体などの通常の包装材料として用いられるものである。

【0017】また、これらの高分子に公知の添加剤、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤などを含んだものであっても良い。

【0018】次に、基材上に形成される複合被膜について詳細に説明する。本発明において用いられる金属アルコキシドとは、テトラエチルオルソシリケート ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、トリイソプロピルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ )、など一般式  $\text{M}(\text{OR})_n$  ( $\text{M}$ は $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zr}$ などの金属、 $\text{R}$ は $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ などのアルキル基) で表せるものである。その中でも $\text{M}$ が $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ である金属アルコキシドの特性が優れている。

【0019】水酸基を有する水溶性樹脂とは、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなどである。その中でもポリビニルアルコールのバリア特性が優れている。

【0020】被膜はこのような金属アルコキシドを直接あるいはあらかじめ加水分解反応させたものを水溶性樹脂と混合して複合物溶液を作成し、基材にコーティングして形成させるものである。

【0021】とりわけ複合物の割合は金属アルコキシドあるいはその加水分解物を金属酸化物に換算したときに金属酸化物と水溶性樹脂との重量比率が  $20:80 \sim 99:1$  の範囲がバリア性、可とう性ともに優れている。

【0022】コーティングの方法は通常用いられるディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法、などいずれの方法を用いても良い。

【0023】被膜の厚さは、用いる複合物の種類によっても異なるが、約  $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲内であれば良い。しかし、 $50 \mu\text{m}$  以上では膜にクラックが入り易くなるため、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲内にあることがより望ましい。

【0024】このような複合被膜を設けたガスバリア材上に、必要に応じてヒートシール可能な熱可塑性樹脂層

を積層したり、印刷層を設けたり、また複数の樹脂を接着層を介して積層して使用することも出来る。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は実施例に記載の材料に限定されるものではない。

【0026】＜実施例1＞テトラエチルオルソシリケート ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  : TEOSと略記) 8.3gに塩酸でPHを1に調整した水3.6gを加え30分攪拌し加水分解溶液を作成した後、水約36gを加え $\text{SiO}_2$ 分として固形分濃度が5%になるように調整した。これにポリビニルアルコール(重合度約2000、酸化度88%) (以下PVAと略記)、可溶性デンプン、カルボキシメチルセルロース(Na塩) (以下CMCと略記)、ゼラチンの5%水溶液を重量比で1/1(アルコキシドは $\text{SiO}_2$ 換算)になるように混合して、4種の

複合溶液を作成した。これらの溶液を基材のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(25 $\mu\text{m}$ 、コロナ処理)の片面にバーコーターでコーティング後、乾燥機で100℃-10min乾燥して膜厚1.0 $\mu\text{m}$ の被膜を形成し、試験体を得た。

【0027】これらのガスバリア性を酸素透過度測定装置(モダンコントロール社製MOCON OXTRAN 10/50A)を用い25℃-100%RH雰囲気 conditions で測定した。比較例として未処理のPETフィルムと同様の条件で作成したアルコキシドおよび樹脂単体の被膜を施したものについても測定を行ったので合わせてその結果を表1に示す。

#### 【0028】

##### 【表1】

	被膜	酸素透過度 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )
実施例1-1	Siアルコキシド+PVA	0.8
参考例1-1	Siアルコキシド+デンプン	1.5
参考例1-2	Siアルコキシド+CMC	5.5
参考例1-3	Siアルコキシド+ゼラチン	3.8
比較例1-1	未処理	58.5
比較例1-2	Siアルコキシド	25.0
比較例1-3	PVA	55.3
比較例1-4	デンプン	57.5
比較例1-5	CMC	55.0
比較例1-6	ゼラチン	58.1

【0029】いずれの樹脂もアルコキシドと複合化することでガスバリア性が著しく向上し、アルコキシド単体のものよりも優れている。なかでもPVAについては酸素透過度が $1 \text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下のハイバリアのものが得られた。

【0030】＜実施例2＞テトラメチルオルソシリケート ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  : TMOSと略記)、テトラプロピルチタネート ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  : TPTと略記)、テトラブチルジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  : TBZと略記) これら各々0.1molに水9gとエタノール79gとジエチレングリコール20gの混合溶媒を加え、10分攪拌した加水分解溶液とトリプロピルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  : TP

Aと略記)を80℃の熱水中で溶解した後、塩酸を添加して解膠させた透明加水分解溶液、TPAの加水分解溶液と実施例1で作成したTEOSの加水分解溶液との1/1の混合加水分解溶液の5種類の加水分解溶液を作成した。

【0031】これらにPVA水溶液を重量比で1/1(アルコキシドは酸化物換算)、固形分濃度が1%になるように混合して、3種類の複合溶液を作成した。実施例1と同様にPETにコーティングして膜厚0.5 $\mu\text{m}$ の被膜を形成し酸素透過度の測定を行った。その結果を表2に示す。

#### 【0032】

##### 【表2】

	被膜	酸素透過度 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )
実施例2-1	TMOS + PVA	0.8
実施例2-2	TPT + PVA	2.5
実施例2-3	TBZ + PVA	3.4
実施例2-4	TPA + PVA	0.9
実施例2-5	TPT+TPA+PVA	0.4
比較例2-1	TMOS	30.9
比較例2-2	TPT	52.4
比較例2-3	TBZ	55.6
比較例2-4	TPA	45.5
比較例2-5	TPT+TPA	35.2

【0033】いずれのアルコキシドを用いてもPVAと複合化したものは著しくバリア性が向上した。なかでもSi、Alのアルコキシドあるいは両者の混合系のものが特に優れたものが得られた。

【0034】＜実施例3＞実施例1と同様の方法で作成したTEOS(SiO<sub>2</sub>換算 2.5%)加水分解水溶液とPVAの2.5%水溶液の混合比を重量比で10/0から0/10まで変えた複合溶液を作成して、実施例1と同様にPET(フィルム厚50μm)に約0.5μm被膜を形成して、酸素透過度の測定を行った。また、

曲げによる変形(曲率半径:1mm、PET表面の伸びが約5%)を加えて、被膜の状態を光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡で観察して評価を行った。比較例としてSiO(純度3N、大阪チタニウム製)を蒸着源として電子線加熱方式による真空蒸着法によって膜厚0.2μmの被膜を作成して同様の評価を行ったので合わせて結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

	被膜	酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	可とう性
比較例3-1	TMOS	0/10	○
比較例3-2	(SiO <sub>2</sub>	1/9	○
実施例3-1	換算)/	2/8	◎
実施例3-2	PVA	4/6	◎
実施例3-3		6/4	◎
実施例3-4		8/2	◎
実施例3-5		9/1	○
比較例3-3		10/0	○
比較例3-4	SiO蒸着膜	45.5	○

【0036】可とう性の評価、◎:異常無し、○:僅かにクラック発生、×:著しくクラック発生。

【0037】SiのアルコキシドとPVAの組成比、すなわちSiのアルコキシド(SiO<sub>2</sub>換算)/PVAの比率が2/8から9/1の被膜がバリア性が良好で可とう性にも優れている。Siのアルコキシド単体では可とう性、バリア性ともに悪く、蒸着被膜ではバリア性は優れているが、可とう性が著しく劣っている。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係わるガ

スバリア材は、プラスチックからなる基材の少なくとも片面に、金属アルコキシドあるいはその加水分解物とポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂との複合被膜を設けたものであり、ハイレベルのガスバリア性を有するとともに、可とう性に優れるので、乱雑な取扱いにもバリア性を損なうことなく、食品など内容物の長期保存を可能にするものである。また、焼却されたとしても有毒ガス、有害物質を発生することなく廃棄処理も可能であり、製造方法も簡単で特殊な装置も必要としないので生産性も高く安価に製造することができるものである。

フロントページの続き

(51)Int.C1.<sup>7</sup>

識別記号

C 0 9 D 129/04

F I

C 0 9 D 129/04